

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-147058**  
 (43)Date of publication of application : **02.06.1998**

(51)Int.CI. **B41M 5/00**  
**B05D 5/04**  
**B32B 27/00**  
**C08J 7/04**

(21)Application number : **09-248463** (71)Applicant : **KONICA CORP**  
 (22)Date of filing : **12.09.1997** (72)Inventor : **TAKEMURA KOJI  
KAMIMURA HIROYUKI**

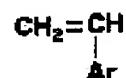
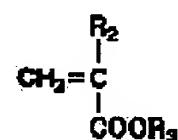
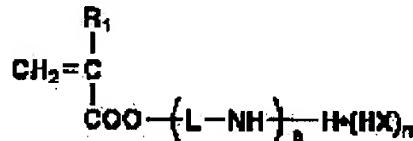
(30)Priority  
 Priority number : **08247733** Priority date : **19.09.1996** Priority country : **JP**

## (54) INK-JET RECORDING SHEET

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To maintain image quality and light resistance and improve water resistance, release resistance and humidity resistance, by adding to an ink-receiving layer set on a supporting body at least one of polymers having a polymerization unit formed from a plurality of monomers expressed by the formula.

SOLUTION: In an ink-jet recording sheet having an ink-receiving layer on a supporting body, at least one of polymers having a polymerization unit formed from monomers expressed by formulae I-III is added to the ink-receiving layer. In the formulae, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> are each a hydrogen atom or lower alkyl group, R<sub>3</sub> is an alkyl group, L is a divalent bond group, Ar is an aryl group, X is an anion, (n) is 0 or 1, (a) is an integer of 1-100. The ink-receiving layer contains a water-soluble polymer and/or gelatin, and the water-soluble polymer and/or gelatin is one selected from polyvinyl alcohol, modified polyvinyl alcohol, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

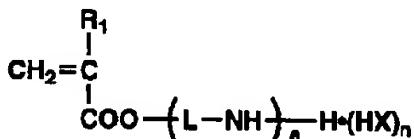
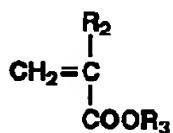
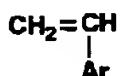
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] The record sheet for ink jets to which this ink acceptance layer is characterized by containing at least one sort of polymer which has the polymerization unit formed from the monomer expressed with the monomer expressed with the following general formula (K), the monomer expressed with (L), and (M) in the record sheet for ink jets which comes to prepare an ink acceptance layer in one [at least] base material side.

[Formula 1]

**一般式(K)****一般式(L)****一般式(M)**

R1 and R2 express among [formula a hydrogen atom or the low-grade alkyl group which may be replaced, R3 expresses the alkyl group which may be replaced by the substituent except the amino group, L expresses a divalent connection machine, Ar expresses the aryl group which may be replaced, X expresses an anion, and n expresses 0 or 1. a expresses the integer to 1-100.]

[Claim 2] The record sheet for ink jets according to claim 1 characterized by the total content in the ink acceptance layer of the polymer which has the polymerization unit formed from the monomer expressed with the monomer expressed with the aforementioned general formula (K), the monomer expressed with (L), and (M) being two or less or more 0.1 5.0 g/m.

[Claim 3] The record sheet for ink jets according to claim 1 or 2 characterized by an ink acceptance layer containing water-soluble polymer and/or gelatin.

[Claim 4] the aforementioned water-soluble polymer and/or gelatin -- polyvinyl alcohol, denaturation polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidones, polyalkylene oxide, and acid-treatment gelatin -- \*\*\*\*\* -- the record sheet for ink jets according to claim 3 characterized by being one sort even if few

[Claim 5] The claim 1 characterized by a base material being polyolefine covering paper or a film, or the record sheet for ink jets of four given in any 1 term.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the record sheet for ink jets which realized the outstanding quality of image and outstanding \*\*\*\*\* in detail about the record sheet for ink jets, and was excellent in water resistance, peeling-proof nature, and lightfastness.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the printer of an ink-jet recording method has spread quickly with the spread of personal computers. In the printing field and design field as which especially high definition is required, the use attracts attention.

[0003] As a record sheet used for an ink-jet recording method, conventionally, a coat layer or an ink acceptance layer is prepared on the base material called paper, the usual ink-jet recording paper, or a usual film, bleeding and the lap of ink are raised, and high resolution is realized.

[0004] However, the ink-jet recording method carried out the regurgitation of the ink directly, it used water-soluble ink in many cases in order to make a picture form, and some problems, such as water resistance, and a drying property, moisture resistance, have produced it. Especially, the present condition is that water resistance and the trouble to moisture resistance are not yet solved.

[0005] If most ink used by the ink-jet recording method is water-soluble ink and it gets wet in water also in the state of a dry enough after image formation, the color to which it was fixed at once cannot remelt, and the configuration or concentration of a dot cannot be maintained.

[0006] Moreover, after getting wet in water, when wiping off in a finger or paper, and the intensity of a coat layer was weak and it wipes off, it is easy to produce peeling and adhesion.

[0007] For example, when the wet hand describes, even if water adheres to the picture section and it wipes off quickly, a color omission will arise, or a film will peel and the value as a result will fall.

[0008] Furthermore, it was what color bleeding arises on humid conditions and is not suitable for preservation over a long period of time at all.

[0009] That is, the old record sheet for ink jets had a limit in the handling environment and use compared with printed matter or the copy. For example, when creating a poster etc. by the printer for obans, sufficient consideration, such as, and inserting into a file, when carrying, storage and, or putting into a bag, was required. [ putting on the place which people cannot touch, or the place which rain does not require ]

[0010] Although examination which uses a pigment as approach from ink is made in order to improve these problems, there are also many technical problems, such as a problem of the blinding to a nozzle and distributed technology, and it has hardly resulted in utilization.

[0011] Moreover, although the device of performing the lamination after printing was made in the business-use field especially as approach of a record sheet, since it became cost quantity, it was not desirable if taken to the user.

[0012] Since it was above, a demand of a sheet excellent in the handling nature after printing was desired.

[0013] Various examination from before as a means to solve water resistance has been made. For example, although JP,57-64591,A had the publication which makes a deck-watertight-luminaire-ized agent contain and raises water resistance, the strength of the mordacity showed degrading lightfastness remarkably at reverse.

[0014] Moreover, to be sure, the deck-watertight-luminaire-ized agent indicated by JP,61-58788,A was not that to which mordacity demonstrates sufficient effect about the peeling-proof nature and the moisture resistance for the dissolution of the deck-watertight-luminaire-ized agent itself of a certain thing, either.

[0015] On the other hand, the quality of image which checks the absorptivity of ink remarkably and a deck-watertight-luminaire-ized agent given in JP,6-183131,A can satisfy although light-fast degradation and peeling-proof nature were improved considerably was also understood are not obtained.

[0016] That is, it solves also including peeling-proof nature and moisture resistance, and water resistance not only only raises mordacity with a color, but must satisfy quality of image and all the lightfastness. It was very difficult to solve these [ all ].

[0017]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, it is in the purpose of this invention proposing the record sheet for ink

jets which maintained quality of image and lightfastness and was excellent in water resistance, peeling-proof nature, and moisture resistance.

[0018]

[Means for Solving the Problem] Then, it came to find out the record sheet for ink jets which water resistance was raised and also has peeling-proof nature and moisture resistance, maintaining quality of image and lightfastness, as a result of this invention persons' repeating examination wholeheartedly.

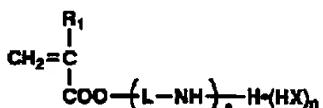
[0019] That is, the purpose of this invention is attained by the following composition.

[0020] (1) The record sheet for ink jets to which this ink acceptance layer is characterized by containing at least one sort of polymer which has the polymerization unit formed from the monomer expressed with the monomer expressed with the following general formula (K), the monomer expressed with (L), and (M) in the record sheet for ink jets which comes to prepare an ink acceptance layer in one [at least] base material side.

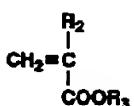
[0021]

[Formula 2]

一般式(K)



一般式(L)



一般式(M)



[0022] R1 and R2 express among a formula a hydrogen atom or the low-grade alkyl group which may be replaced, R3 expresses the alkyl group which may be replaced by the substituent except the amino group, L expresses a divalent connection machine, Ar expresses the aryl group which may be replaced, X expresses an anion, and n expresses 0 or 1. a expresses the integer to 1-100.

[0023] (2) The record sheet for ink jets given in (1) characterized by the content in the ink acceptance layer of the polymer which has the polymerization unit formed from the monomer expressed with the monomer expressed with the aforementioned general formula (K), the monomer expressed with (L), and (M) being two or less or more 0.1 5.0 g/m.

[0024] (3) (1) characterized by an ink acceptance layer containing water-soluble polymer or gelatin, or the record sheet for ink jets given in (2).

[0025] (4) The record sheet for ink jets given in (3) to which the aforementioned water-soluble polymer or gelatin is characterized by being at least one sort chosen from polyvinyl alcohol, denaturation polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidones, polyalkylene oxide, and acid-treatment gelatin.

[0026] (5) (1) characterized by a base material being polyolefine covering paper or a film, or the record sheet for ink jets of (4) given in any 1 term.

[0027] Hereafter, this invention is explained in detail.

[0028] First, the monomer expressed with the monomer expressed with the aforementioned general formula (K) used for this invention, the monomer expressed with (L), and (M) is explained.

[0029] R1 and R2 express a hydrogen atom or the low-grade alkyl group which may be replaced, and they express a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, and i-propyl group preferably.

[0030] R3 expresses the alkyl group which may be replaced by the substituent except the amino group, and is a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, t-butyl, etc. preferably. It puts that it is replaced by for example, -SO3-, -COO-, the phenyl group, etc. that you may be replaced here.

[0031] L expresses a divalent connection machine and is a methylene group, an ethylene, a propylene machine, a phenylene group, etc. preferably.

[0032] Ar expresses the aryl group which may be replaced and is a phenyl group preferably.

[0033] X expresses an anion and is Br-, Cl-, CH<sub>3</sub>COO-, NO<sub>3</sub>-, and 1 (SO<sub>4</sub>2-) / 2 grades preferably.

[0034] Although the polymer obtained only from these monomers is sufficient as polymer (the polymer of this invention is called hereafter) which has the polymerization unit formed from the monomer expressed with the monomer expressed with

these general formulas (K), the monomer expressed with a general formula (L), and a general formula (M), you may be copolymerization polymer and the graft polymer which include the aforementioned polymerization unit and contain other vinyl system monomers. although the rate for which it accounts in the copolymerization polymer of the monomer which may be these-copolymerized is arbitrary -- desirable -- less than [ 20 mol % ] -- it is less than [ 10 mol % ] still more preferably [0035] As for the molecular weight of the polymer of this invention, it is desirable that it is [ or more 5,000 ] 100,000 or less, and its or more 10,000 30,000 or less range is especially desirable.

[0036] Although there is especially no limit if the monomer expressed with the monomer expressed with the general formula (K) occupied in the polymer of this invention, the monomer expressed with (L), and (M) carries out comparatively, it is desirable still more desirable that it is less than [ more than 0.1 30 mol % ], and the range of the monomer expressed with a general formula (K) is not more than more than 1.0 10 mol %.

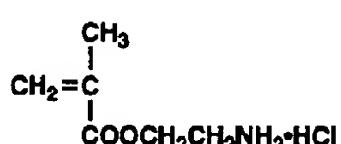
[0037] Moreover, as for the monomer expressed with a general formula (L), it is desirable that it is less than [ more than 0.1 50 mol % ], and, as for the monomer expressed with a general formula (M), it is desirable that it is less than [ more than 0.1 50 mol % ].

[0038] The example of a monomer expressed with the monomer expressed with the general formula (K) used for this invention below, the monomer expressed with (L), and (M) is shown.

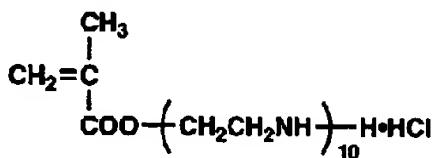
[0039]

[Formula 3]  
例示化合物

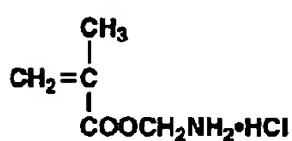
K-1



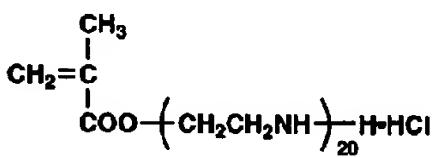
K-7



K-2



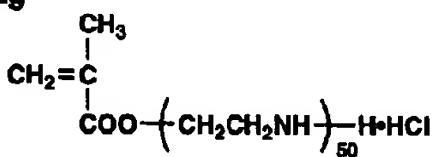
K-8



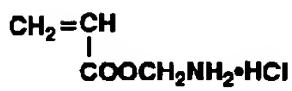
K-3



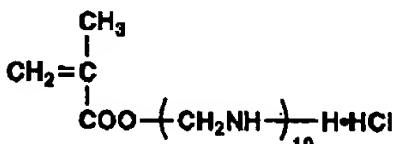
K-9



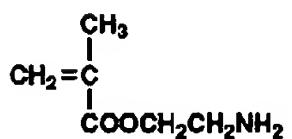
K-4



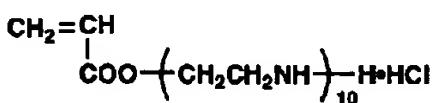
K-10



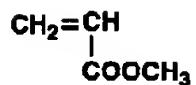
K-5



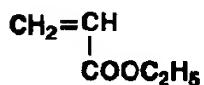
K-11



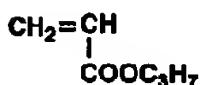
[0040]  
[Formula 4]  
**L-1**



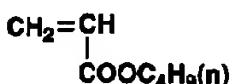
**L-2**



**L-3**



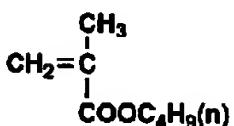
**L-4**



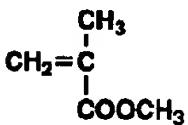
**L-5**



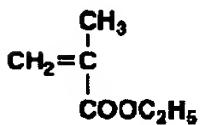
**L-6**



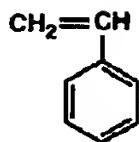
**L-7**



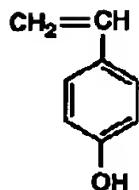
**L-8**



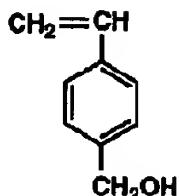
[0041]  
 [Formula 5]  
**(M-1)**



**(M-2)**



**(M-3)**



[0042] As the above-mentioned monomeric unit, the concrete instantiation compound of the polymer formed is shown below.

[0043]

[Formula 6]

例示 化合物	モル-1	モル-2	モル-3	モル-4	分子量
1	K-1(3)	L-4(50)	L-7(40)	M-1(7)	10000~30000
2	K-1(5)	L-4(50)	L-8(40)	M-1(5)	10000~30000
3	K-1(7)	L-4(48)	L-6(40)	M-1(5)	10000~30000
4	K-1(10)	L-1(40)	L-7(40)	M-1(10)	10000~30000
5	K-1(15)	L-1(40)	L-8(30)	M-1(15)	10000~30000
6	K-1(20)	L-1(40)	L-6(30)	M-1(10)	10000~30000
7	K-2(3)	L-4(50)	L-7(40)	M-1(7)	10000~30000
8	K-2(5)	L-4(50)	L-8(40)	M-1(5)	10000~30000
9	K-2(7)	L-4(48)	L-6(40)	M-1(5)	10000~30000
10	K-2(10)	L-1(40)	L-7(40)	M-1(10)	10000~30000
11	K-2(15)	L-1(40)	L-8(30)	M-1(15)	10000~30000
12	K-2(20)	L-1(45)	L-6(30)	M-1(5)	10000~30000
13	K-7(3)	L-4(50)	L-7(40)	M-1(7)	10000~30000
14	K-8(3)	L-4(50)	L-7(40)	M-1(7)	10000~30000
15	K-9(3)	L-4(50)	L-7(40)	M-1(7)	10000~30000

※( )内はモル%を表す。

[0044] These compounds are compoundable using a well-known synthesis method.

[0045] As an addition of the polymer of this invention, although it changes with amine equivalents (mole fraction of a general formula (K)), it is the range of two or less or more 0.15 g/m preferably.

[0046] It sets to this invention and \*\* which uses together water-soluble polymer or gelatin in order to raise the ink drying property under high humidity conditions is desirable in an ink acceptance layer.

[0047] Although either can be used if it is gelatin which used the collagen of an animal as the raw material as gelatin used for this invention, the gelatin which used as the raw material the collagen which used a pig skin, oxhide, and the cow bone as the raw material is desirable. Although there is especially no limit as a kind of gelatin, furthermore, liming gelatin, \*\*\*\*\* gelatin and a gelatin derivative (for example, JP,38-4854,B --) said -- No. 5514 [ Showa 39 to ] -- said -- No. 12237 [ Showa 40 to ] -- said -- No. 26345 [ Showa 42 to ] This common one No. 1359 [ two to ], U.S. Pat. No. 2,525,753, 2,594,293, 2,614,928, 2,763,639, 3,118,766, Although the gelatin derivative of a publication can be used for 3132945, 3186846, 3312553, the British patent octavus No. 61,414, 1,033,189, etc. combining independent or them It is desirable that it is acid-treatment gelatin from the point of compatibility with this invention polymer.

[0048] As water-soluble polymer which can be used for this invention, for example, polyvinyl alcohol vinyl formals, such as polyvinyl pyrrolidones, polyvinyl pyridinium halide, and various denaturation polyvinyl alcohol, and the derivative (JP,60-145879,A --) of those 60-220750, 61-143177, 61-235182, Refer to 61-235183, 61-237681, and 61-261089, Polyalkylene oxide, a polyacrylamide, the poly dimethyl acrylamide, Poly dimethylamino acrylate, starch, an oxidized starch, dialdehyde starch, Cation-ized starch, a dextrin, casein, a pullulan, a dextran, A methyl cellulose, an ethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, naturally-occurring-polymers material, such as hydroxypropylcellulose, or the derivative (JP,59-174382,A --) of those A publication, a polyvinyl ether, polyglycerin, etc. can be mentioned to 60-262685, 61-143177, 61-181679, 61-193879, 61-287782, etc. They are polyvinyl pyrrolidones, polyvinyl alcohol, denaturation polyvinyl alcohol, and polyalkylene oxide preferably among these polymer.

[0049] As polyalkylene oxide which can be used by this invention, the compound shown, for example by polyethylene oxides, polyethylene glycols, polypropylene glycols, or the following general formula [P] is mentioned.

[0050] General formula [P]

R3O-(A4-O) j -- among 4-(A5-O) j5-(A6-O) j6-R4 formula, although A4, A5, and A6 express the straight chain which is not replaced [ substitution and ] or the alkylene machine of branching, respectively, they do not have all with a bird clapper as it is the same Even if R3 and R4 are the same, they may differ from each other, and they express the alkyl group which is not replaced [ a hydrogen atom, substitution, and ], an aryl group, and an acyl group, respectively.

[0051] As each substituent, a hydroxy group, a carboxy group, a sulfonyl machine, an alkoxy group, a carbamoyl group, and a sulfamoyl group are raised. As what is used preferably, R4 and R5 are hydrogen atoms, and A4, A5, and A6 are non-replaced things, respectively. Moreover, as most desirable thing, A4, A5, and A6 are -CH2CH2- or -CH(CH3)-CH2-.

[0052] j4, j5, and j6 express the integer of 0, or 0-500, respectively. However, it is  $j4+j5+j6 \geq 5$ .

[0053] At least one of j4, j5, and j6 is 15 or more things, and 20 or more things are used still more preferably by being used preferably among these.

[0054] Moreover, when the compound shown by the general formula [P] serves as a copolymer to which copolymerization of two kinds of monomers A and B was mixed and carried out, the thing of the array shown below is also included.

[0055] - A-B-A-B-A-B-A-B-A-B [ - Among Things Used as These Copolymers, Especially ] --

A-A-B-A-B-B-A-A-A-B-A-B-B-A -- A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A As a desirable compound, it is the block polymer (Pluronic type non-ion) of ethylene glycol and a propylene glycol shown by the following general formula [P'].

[0056] General formula [P']

j4, j5, and j6 are j4, j5, j6, and homonymy in the aforementioned general formula [P] among HO-(CH2CH2-O) j4-[CH(CH3)CH2-O] j5-(CH2CH2-O) j6-H general formula [P'].

[0057] As a thing desirable at the polyalkylene oxide used for this invention, it is polyethylene oxides, it is the polyethylene glycol (PEG may be called) which has average molecular weight in the range of 10,000-500,000 desirable especially preferably, and average molecular weight is the thing of the range of 50,000-300,000.

[0058] The average molecular weight of the polyalkylene oxide in this invention is the molecular weight computed with the hydroxyl value here.

[0059] In this invention, various well-known additives, such as the fixing agent of an inorganic pigment besides a surfactant, a binder, and a hardening agent, a coloring color, a color pigment, and an ink color, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, the dispersant of a pigment, a defoaming agent, a leveling agent, antiseptics, a fluorescent brightener, a viscosity stabilizer, and a pH regulator, can also be further added in an ink acceptance layer or a coat layer.

[0060] In this invention, it is desirable to add a surfactant in the range which does not spoil ink absorptivity in order to raise quality of image in an ink acceptance layer or a coat layer. As for the surfactant used, the thing of a cation system, a Nonion system, and a betaine system is used preferably. Moreover, a low-molecular thing or the thing of a macromolecule may also use the thing of a different kind together. If it is the surfactant of a fluorine system, it is used regardless of an anion system, a cation system, a Nonion system, and a betaine system, and is the most desirable.

[0061] In this invention an anionic fluorochemical surfactant or a cation nature fluorochemical surfactant For example, U.S. JP,2,559,751,B, said 2,567,011 numbers, said 2,732,398 numbers, Said 2,764,602 numbers, said 2,806,866 numbers, said 2,809,998 numbers, Said 2,915,376 numbers, said 2,915,528 numbers, said 2,918,501 numbers, Said 2,934,450 numbers, said 2,937,098 numbers, said 2,957,031 numbers, Said 3,472,894 numbers, said 3,555,089 numbers, British JP,1,143,927,B, Said

1,130,822 numbers, JP,45-37304,B, JP,47-9613,A, 49-134614, 50-117705, 50-117727, 50-121243, 52-41182, 51-12392, British chemistry meeting magazine (J. Chem.Soc.) 1950 2789 pages, these the 1957 2574 pages and, 2640 pages, The U.S. chemistry meeting magazine (J. Amer.Chem.Soc.) 79-volume 2549 pages (1957), It is compoundable by the method indicated by 12 oil chemistry (J. Japan Oil Chemists Soc.) 653 pages, organic-ized society magazine (J. Org.Chem.) 30-volume 3524 pages (1965), etc.

[0062] It is a tradename. a certain kind among these fluorochemical surfactants of thing -- Dainippon Ink & Chemicals, Inc. to megger fuck (Megafac) F -- Minnesota mining - and - MANIFAKUCHUA ring company company to Fluorad (Fluorad) FC -- with a tradename MONFU from an imperial chemical industry company -- a roll (Monflor) -- with a tradename from I eye E. I. du Pont de Nemours NEMERASU- and - company company -- Zonyls (Zonyls) -- a tradename -- it is -- moreover, foul BEBERUKE Hoechst A.G. to RIKOBETTO (Licowet) VPF -- it is marketed with the tradename, respectively

[0063] The amount of the sum total used of these cation nature fluorochemical surfactant and an anionic fluorochemical surfactant has good 0.1-1000mg per two 1m, and 0.5-300mg its 1.0-150mg is still more preferably good preferably. When using together, you may use together two or more sorts of each at a time. In addition, you may use together a Nonion nature fluorochemical surfactant, a betaine type fluorochemical surfactant, and a hydrocarbon system activator.

[0064] As for the addition rate of the anionic fluorochemical surfactant of this invention, and a cation nature fluorochemical surfactant, 1:10-10:1 are desirable at a mole ratio, and also 3:7-7:3 are desirable.

[0065] In the record sheet for ink jets of this invention, a back-coat layer can be prepared if needed. A back-coat layer is a layer formed in the field which has an ink acceptance layer, and an opposite side (rear face), and you may have the function of an ink acceptance layer substantially.

[0066] It is desirable that it is the material same as a material used for a back-coat layer as what was used for the ink acceptance layer.

[0067] Moreover, in a back-coat layer, it is desirable to add physical-properties improvement agents, such as a commercial hardening agent and a mat agent.

[0068] In addition, pH regulator, a sequestering agent, an antifungal agent, a viscosity controlling agent, a surface tension regulator, a wetting agent, a rusr-proofer, etc. are applicable as an additive.

[0069] As a base material used in this invention, a transparent base material can also use an opaque base material according to the purpose of use.

[0070] As a transparent base material, each well-known thing can use it conventionally, for example, there are films, such as polyester resin, a cellulose-acetate resin, acrylic resin, polycarbonate resin, a polyvinyl-chloride resin, polyimide resin, cellophane, and celluloid. The viewpoint of the rigidity of a base material and transparency to polyester resin, especially a polyethylene-terephthalate film are desirable in these.

[0071] That the thickness of whose is about about 10-200 micrometers is desirable still more desirable, and such a transparent base material is an about 50-150-micrometer thing.

[0072] As an opaque base material, although each what have resin covering paper, the conventionally well-known opaque film containing a pigment, a conventionally well-known firing film, etc. can use it, the resin covering paper from a viewpoint of glossiness and smooth nature and various films are desirable, and the film of resin covering paper, polyolefin resin covering paper, and a polyester system is more desirable from a feeling of a feel, and a high-class feeling.

[0073] Although the paper which especially a limit does not have the stencil paper which constitutes the polyolefine covering paper preferably used in this invention, and is generally used can be used, smooth stencil paper which is used for the base material for photographs more preferably is desirable. as the pulp which constitutes stencil paper -- natural pulp, reproduction pulp, a synthetic pulp, etc. -- one sort -- or two or more sorts are mixed and it is used Additives, such as the sizing compound and paper reinforcing agent which are generally used of paper manufacture, a loading material, an antistatic agent, a fluorescent brightener, and a color, are blended with this stencil paper.

[0074] Furthermore, a surface-size agent, a surface paper durability agent, the fluorescent brightener, the antistatic agent, the color, the support agent, etc. may be applied to the front face.

[0075] Moreover, although there is especially no limit about the thickness of stencil paper, the good thing of the surface smooth nature which impressed paper under paper milling or in the calender after paper milling, and compressed the pressure is desirable, and, as for the basis weight, 30-250g/m<sup>2</sup> is desirable.

[0076] As a resin of resin covering paper, the resin hardened by polyolefin resin or the electron ray can be used. As polyolefin resin, it is the copolymers which consist or more of two of olefins, such as a homopolymer of olefins, such as a low density polyethylene, a high density polyethylene, polypropylene, a polybutene, and the poly pentene, or an ethylene propylene rubber, and such mixture, and the thing of various kinds of densities and a melting viscosity index (melt index) can be independently used for them, mixing.

[0077] In the resin of resin covering paper, moreover, white pigments, such as titanium oxide, a zinc oxide, talc, and a calcium carbonate, Fatty-acid amides, such as octadecanamide and an arachidic-acid amide, a zinc stearate, Fatty-acid metal salts, such as a calcium stearate, an aluminum stearate, and a magnesium stearate, Antioxidants, such as IRUGA NOx 1010 and IRUGA NOx 1076, Blue pigments and colors, such as cobalt blue, ultramarine blue, SESHIRIAN blue, and a copper phthalocyanine blue, It is desirable to add combining suitably various kinds of additives, such as a pigment of Magentas, such as cobalt violet, fast violet, and manganese purple, a color, a fluorescent brightener, and an ultraviolet ray absorbent.

[0078] On the stencil paper as for which the resin covering paper which is preferably used in this invention, and which is a

base material runs, in the case of polyolefin resin, it is manufactured by the so-called extrusion coating method which casts the resin which carried out heating fusion, and the both sides are covered with a resin. Moreover, after applying a resin by coating machines generally used, such as a gravure coating machine and a blade coating machine, in the case of the resin hardened by the electron ray, an electron ray is irradiated, it stiffens a resin, and is covered. Moreover, before covering a resin in stencil paper, it is desirable to give activation, such as corona discharge processing and a flame treatment, to stencil paper. According to the use, as for the field (front face) where the ink acceptance layer of a base material is applied, it has a glossy surface, a mat side, etc., and especially a glossy surface is used for dominance. It is more desirable to carry out resin covering from the point of curl prevention, although a resin did not need to be covered at the rear face. A rear face is usually a mat side and can perform activity processing of corona discharge processing, a flame treatment, etc. also to front reverse side both sides a front face or if needed. Moreover, although there is especially no limit as thickness of a covering resin layer, generally the thickness of 5-50 micrometers is coated by a front face or front reverse side both sides.

[0079] In this invention, water color ink is used preferably and the following coloring agent, a solvent object, and the record liquid that consists of other additives are used. As a coloring agent, water soluble dyes, such as direct dye, acid dye, basic dye, a reactive dye, or a food dye, are mentioned.

[0080] As a solvent of water color ink, water and water-soluble, various organic solvents For example, methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, Isopropyl alcohol, butyl alcohol, sec-butyl alcohol, Alkyl alcohols of the carbon numbers 1-4, such as tert-butyl alcohol and isobutyl alcohol; A dimethylformamide, Amides, such as a dimethylacetamide; Ketones, such as an acetone and diacetone alcohol, or a ketone-alcohol; tetrahydrofuran, Ether, such as a dioxane; Polyalkylene glycols; ethylene glycol, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol, A propylene glycol, a butylene glycol, a triethylene glycol, 1, 2, 6-hexane triol, a thiodiglycol, a hexylene glycol, alkylene machines, such as a diethylene glycol, -- 2-6 alkylene glycols; -- a glycerol -- An ethylene glycol methyl ether, the diethylene-glycol methyl (or ethyl) ether, Pyrrolidones, such as pyrrolidinone, such as low-grade alkyl ether of polyhydric alcohol, such as a triethylene glycol and the monomethyl ether, and 2H-pyrrolidinone, a 1-methyl-2-pyrrolidone, and 2-pyrrolidone, are mentioned. Also in the water-soluble organic solvent of these many, the low-grade alkyl ether of polyhydric alcohol, such as polyhydric alcohol, such as a diethylene glycol, the triethylene-glycol monomethyl ether, and the triethylene-glycol monoethyl ether, and pyrrolidones are desirable.

[0081] although it is desirable in this invention to use the mixed solvent of water and the aforementioned organic solvent from a viewpoint of clogging prevention of an ink head nozzle as for the solvent of ink -- this time -- the mixing ratio of water and an organic solvent -- as for a rate, 1 / 9 - 9/1 are desirable at a weight ratio, and it is 4 / 6 - 9/1 more preferably

[0082] As an additive to other ink, PH modifier, a sequestering agent, an antifungal agent, a viscosity controlling agent, a surface tension regulator, a wetting agent, a surfactant, a rusr-proofer, etc. are mentioned, for example.

[0083] In this invention, a phenol system compound, a thiazoline system compound, a triazine system compound, a morpholine system compound, an imidazole system compound, a guanidine system compound, the Benz triazole system compound, etc. are mentioned as a compound which can be used with the polymer of this invention in the range which does not have influence in a performance.

[0084] as a concrete compound -- orthophenyl phenol and its salt (a potassium --) Sodium, 2-octyl-4-iso thiazoline, and Benz iso thiazoline-3-ON, 2-methyl-4-iso thiazoline-3-ON, 5-chloro - 2-methyl-4-iso thiazoline-3-ON, 2-thiomethyl-4-ethylamino-6-(1, 2-dimethyl propylamino)-s-triazine, Hexahydro - 1, 3, 5-tris (2-hydroxyethyl)-s-triazine, Although 4-(2-nitroglycerine butyl) morpholine, 4-(3-nitroglycerine butyl) morpholine, 2-(4-thiazoly) Benz imidazole, a dodecyl guanidine hydrochloride, and the Benz triazole are mentioned, it is not limited to these.

[0085] As a method of forming the ink acceptance layer of this invention, the coating methods usually used, such as the size press method, the roll-coater method, the blade coating-machine method, the air-knife-coater method, the gate roll-coater method, the rod bar coating-machine method, the curtain method, the slide hopper method, and the extrusion method, are used.

[0086] Although there is especially no limit in the dryness method after coating, the cold dry method indicated by 4 pages of JP,6-64306,A is the desirable dryness method, in order to obtain the high record sheet of a feeling of quality.

[0087] In this invention, although monolayer composition or multilayer composition is sufficient as an ink acceptance layer, in order [, such as ink absorptivity and ink fixing nature, ] to carry out functional separation, consisting of two or more layers is consisting of three or more layers desirable still more preferably. Moreover, it is desirable to make a particle exist in the best layer.

[0088] As an example of an inorganic particle, they are oxides (for example, silicon-dioxide, titanium oxide, magnesium-oxide, aluminum oxide, etc.) alkaline-earth-metal salts (for example, being a sulfate and a carbonate specifically a barium sulfate, a calcium carbonate, magnesium sulfate, etc.), a silver-halide particle (an iodine atom may be further added slightly as a halogen component with a silver chloride, a silver bromide, etc.), glass which do not form a picture, etc.

[0089] In addition, West German JP,2,529,321,B, the British patent No. 760,775, Said 1,260,772 numbers, U.S. Pat. No. 1,201,905, said 2,192,241 numbers, Said 3,053,662 numbers, said 3,062,649 numbers, said 3,257,206 numbers, Said 3,322,555 numbers, said 3,353,958 numbers, said 3,370,951 numbers, Said 3,411,907 numbers, said 3,437,484 numbers, said 3,523,022 numbers, said -- No. 3,615,554 -- said -- No. 3,635,714 -- said -- No. 3,769,020 -- said -- No. 4,021,245 -- said -- the inorganic mat agent indicated by No. 4,029,504 etc. can also be used

[0090] Moreover, they are starch, cellulose esters (for example, cellulose acetate propionate etc.), a cellulose ether, synthetic resin, etc. at the example of an organic mat agent (for example, ethyl celluloses etc.). as the example of synthetic resin -- water

-- insoluble or poorly soluble composition polymer -- it is -- for example, alkyl (meta) acrylate -- Alkoxy alkyl (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, An acrylamide, a vinyl ester (for example, vinyl acetate), acrylonitrile, (Meta) Independent or combination, such as an olefin, styrene (for example, ethylene etc.), and a benzoguanamine formaldehyde condensate, Or the polymer which uses combination, such as these, an acrylic acid, a methacrylic acid, alpha, beta-unsaturation dicarboxylic acid, hydroxyalkyl (meta) acrylate, sulfoalkyl (meta) acrylate, and a styrene sulfonic acid, as a monomer component can be used.

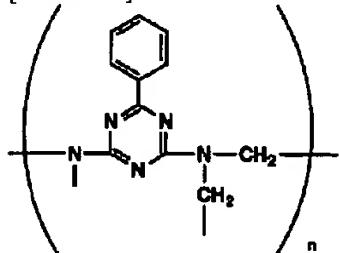
[0091] In addition, an epoxy resin, nylon, a polycarbonate, phenol resin, a polyvinyl carbazole, a polyvinylidene chloride, etc. can be used.

[0092] In addition, the British patent No. 1,055,713, U.S. Pat. No. 1,939,213, Said 2,221,873 numbers, said 2,268,662 numbers, said 2,322,037 numbers, Said 2,376,005 numbers, said 2,391,181 numbers, said 2,701,245 numbers, Said 2,992,101 numbers, said 3,079,257 numbers, said 3,262,782 numbers, Said 3,443,946 numbers, said 3,516,832 numbers, said 3,539,344 numbers, The organic mat agent indicated by said 3,591,379 numbers, said 3,754,924 numbers, said 3,767,448 numbers, JP,49-106821,A, 57-14835, etc. can be used.

[0093] inside -- a polymethylmethacrylate and benzoguanamine formaldehyde condensation polymer (a benzoguanamine resin --) What [ what is specifically shown with the following structure expression ], for example, tradename EPOSUTA:Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd. make, : The existing chemical 7-31 etc., A polyolefine (for example, tradename flow bead lupus-erythematosus-1080, CL-2080, the product made from HE-5023:iron-manufacture chemistry, or the product made from goods Ming CHEMPEARL V-100:Mitsui petrochemistry), A polystyrene bead (Moritex Corp. make), a nylon bead (Moritex Corp. make), an AS resin bead (Moritex Corp. make), an epoxy resin bead (Moritex Corp. make), polycarbonate resin (Moritex Corp. make), etc. are desirable.

[0094]

[Formula 7]



[0095] These particles are compoundable based on a well-known synthesis method.

[0096]

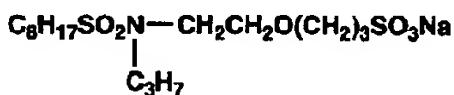
[Example] Hereafter, although this invention is concretely shown based on an example and the example of comparison, this invention is not limited to these.

[0097] Coating liquid was adjusted so that it might become 0.3 % of the weight to a solid content 10% of the weight about the following surfactants FA and FK by making into a solid content the polymer shown in one side of the paper of fine quality whose degree of size based on example 1 basis-weight 100 g/m<sup>2</sup> and JIS is 35 seconds with the instantiation compound 1, coating was carried out by the bar coat method so that it might become with 3 g/m<sup>2</sup> as a dryness solid content, and the sample was produced.

[0098]

[Formula 8]

## 界面活性剤 FA



## 界面活性剤 FK



[0099] The polymer shown with the example 2 instantiation compound 2 was used, and the sample was produced by the same operation as an example 1.

[0100] The polymer shown with the example 3 instantiation compound 7 was used, and the sample was produced by the same operation as an example 1.

[0101] Poly MENTO NK100PM (NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd. make) which is the polymer of example 4 this invention within the limits was used, and the sample was produced by the same operation as an example 1.

[0102] The polymer shown with the example 5 instantiation compound 13 was used, and the sample was produced by the same operation as an example 1.

[0103] The polymer shown with the example 6 instantiation compound 14 was used, and the sample was produced by the same operation as an example 1.

[0104] The polymer shown with the example 7 instantiation compound 15 was used, and the sample was produced by the same operation as an example 1.

[0105] The instantiation compound 1 of example of comparison 1 JP,57-64591,A was used, and also the sample was produced by the same operation as an example 1.

[0106] Mordant PAA-HCL-H (; made from Japanese \*\*\*\* the poly allylamine hydrochloride) of example of comparison 2 marketing was used, and also the sample was produced by the same operation as an example 1.

[0107] The mordant poly fix 601 (; by Showa High Polymer Co., Ltd. special polyamine resin) of example of comparison 3 marketing was used, and also the sample was produced by the same operation as an example 1.

[0108] The mordant fix oil R737 (; made from Akinari Chemistry EPIKURO / polyamine resin) of example of comparison 4 marketing was used, and also the sample was produced by the same operation as an example 1.

[0109] The example of comparison 5 above-mentioned paper of fine quality was used as it was.

[0110] The evaluation method which prints monochrome and a natural picture in the room by which the Shirabe room was made 23 degrees C and 55% using an ink jet printer (MJby SEIKO EPSON company 5000C) and exclusive ink in the sample produced by the above-mentioned examples 1-4 and the examples 1-5 of comparison using each color of yellow, a Magenta, cyanogen, and black (it expresses with Y, M, C, and BL below, respectively), and is shown below estimated. The result is shown in Table 1.

[0111] (The evaluation method)  
Picture concentration: The highest concentration section of Y, M, C, and BL of the printed sample was measured with the Macbeth concentration meter.

[0112] Beading: Viewing estimated the rough-deposit degree of a dot from the natural picture.

[0113]  
O : -- the \*\*:green section which is not actual harm level at all although there is no rough deposit, the outstanding O:green section is resembled and few rough deposits are checked x by which a rough deposit is checked by the blue section: On the whole, the rough deposit was severe, and after measuring the highest concentration section of Y, M, C, and BL of the sample which is not set to goods level and of which waterproof:print was done and making it dip in 25-degree C tap water for 1 hour, it measured once again and expressed with the percentage reduction of concentration.

[0114] Lightfastness: After measuring the highest concentration section of Y, M, C, and BL of the printed sample and irradiating 700 million lux xenon fade meter for three days, it measured once again and expressed with the percentage reduction of concentration.

[0115] Peeling [-proof ] nature: 2-3 cc of tap water was dropped at the highest concentration section of Y, M, C, and BL, and viewing estimated the state after wiping off lightly with a dry cloth.

[0116]  
O : although completely slightly decolorized in change-less O:high concentration section, decolorize a front face slightly in change-less \*\*:high concentration section, produce x:color blot with which the front face also feels rough, and the front face also feels rough.

[0117] Moisture resistance: 16 steps of concentration change wedges from the least concentration section of the M section to the highest concentration section were produced, it saved for three days under 25 degrees C and 80% of environment, and viewing estimated the change degree in comparison with preservation before.

[0118]  
O : -- at all, although a slight blot is checked in change-less O:low concentration section, it is satisfactory to actual harm nature -- x: which is applied to the inside concentration section from the level \*\*:low concentration section and by which a slight blot is checked -- on the whole, it is blurred and the evaluation result of the more than which is a problem as goods level is shown in Table 1

[0119]  
[Table 1]

	濃度				ヒーティング	耐水性(%)				耐はがれ性	耐光性(%)				耐湿性
	Y	M	C	BL		Y	M	C	BL		Y	M	C	BL	
比較例1	1.5	1.4	1.9	1.8	○	2	4	3	5	△	20	70	30	30	○
比較例2	1.5	1.5	1.6	1.7	○	5	10	6	12	△	10	60	10	20	△
比較例3	1.4	1.5	1.9	1.8	×	6	8	10	18	△	12	47	17	15	△
比較例4	1.4	1.6	1.8	1.7	○	8	10	10	13	△	15	30	18	14	×
比較例5	1.2	1.2	1.5	1.5	○	80	55	70	80	×	10	30	10	10	×
実施例1	1.7	1.6	2.1	2.2	○	1	2	0	2	○	10	13	8	5	○
実施例2	1.7	1.5	2.3	2.4	○	1	1	1	2	○	12	15	7	6	○
実施例3	1.7	1.6	2.1	2.3	○	1	3	1	2	○	10	14	9	5	○
実施例4	1.7	1.6	2.1	2.2	○	0	0	1	1	○	9	10	8	5	○
実施例5	1.7	1.6	2.1	2.4	○	0	0	1	0	○	8	9	8	4	○
実施例6	1.7	1.6	2.1	2.4	○	0	0	1	0	○	8	10	7	5	○
実施例7	1.7	1.6	2.1	2.4	○	0	0	1	0	○	8	9	8	4	○

[0120] the record sheet for ink jets of the result of Table 1 to this invention -- concentration, quality of image, water resistance, peeling-proof nature, and moisture resistance -- it turns out that the good effect is shown also in any

[0121] Coating liquid was adjusted so that it might become 10 % of the weight by making into a solid content the polymer shown in one side of the paper of fine quality whose degree of size based on an example 8 - 13 basis-weight 100 g/m<sup>2</sup>, and JIS is 35 seconds with the instantiation compound 1, coating was carried out by the bar coat method so that it might become a value given in Table 2 as a dryness solid content, and the sample was produced.

[0122]

[Table 2]

	塗工量 g/m <sup>2</sup>	耐剥がれ性	濃度				ヒーティング
			Y	M	C	BL	
実施例8	3	○	1.7	1.6	2.1	2.2	○
実施例9	0.05	○	1.5	1.4	1.9	2.0	○
実施例10	0.1	○	1.7	1.6	2.1	2.2	○
実施例11	1	○	1.7	1.6	2.1	2.2	○
実施例12	5	○	1.7	1.6	2.1	2.2	○
実施例13	10	○	1.7	1.6	2.1	2.2	○

[0123] The result of Table 2 shows that a good result is shown especially, when the amount of coating of the compound of this invention is two or less or more 0.15 g/m.

[0124] By making into a solid content the polymer shown in one side of the paper of fine quality whose degree of size based on an example 14 - 23 basis-weight 100 g/m<sup>2</sup>, and JIS is 35 seconds with the instantiation compound 1, coating liquid was adjusted so that it might become 5 % of the weight about the water-soluble polymer or gelatin indicated 5% of the weight in Table 3, coating was carried out by the bar coat method so that it might become with 6 g/m<sup>2</sup> as a dryness solid content, and the sample was produced. (When water-soluble polymer or gelatin had not been added, it considered as 3 g/m<sup>2</sup>.)

At this time, it evaluated by adding the drying property of ink to an error criterion.

[0125] The drying property of ink: Time until it touches and dries with a finger after a print under 25 degrees C, and 80% condition of RH was checked.

[0126]

[Table 3]

No.	水溶性ポリマー		インクの乾燥性	耐水性	耐剥がれ性
	種類	製品名			
実施例 14	アリビニルアルコール	コーセン-AGL05(日本合成化学(株))	5秒以内	○	○
実施例 15	アリビニルアクリロン	K-80(BASF(株))	5秒以内	○	○
実施例 16	アリエチレンオキサイド	R-150(明成化学(株))	5秒以内	○	○
実施例 17	アクリル酸	関東化学(株)	10秒	○	○
実施例 18	アクリルミド	関東化学(株)	10秒	○	○
実施例 19	ノイシン変成アリビニルアルコール	OKS9162(日本合成化学(株))	5秒以内	○	○
実施例 20	ノイシン変成アリビニルアルコール	CM-318(クラレ(株))	5秒以内	○	○
実施例 21	アルカリ処理セラチン	KV3000(コニカゼラチン(株))	5秒以内	○	○
実施例 22	酸処理セラチン	PM46D(宮城化学工業(株))	5秒以内	○	○
実施例 23	未添加		30秒	○	○

[0127] When water-soluble polymer or gelatin is used together, it adds to the water resistance of ink, and peeling-proof nature, and the drying time under high humidity conditions is quick, and the result of Table 3 shows a bird clapper.

[0128] It changed into base material A-C which shows paper of fine quality below in example 24 examples 1-4 and the examples 1-5 of comparison, and acid-treatment gelatin PM46D (product made from Miyagi Chemical industry) and conversion polyvinyl alcohol OKS9162 (product made from Japanese Synthetic chemistry) were added 3 g/m<sup>2</sup> as a combined use binder, respectively, and also the same operation estimated.

[0129] Base material A; the base material which carried out 20 g/m<sup>2</sup> coating of the resin constituent which consists of the low-density-polyethylene 70 section and the high-density-polyethylene 20 section on the surface of stencil paper, and carried out 20 g/m<sup>2</sup> coating of the resin constituent which becomes a rear face from the low-density-polyethylene 50 section and the high-density-polyethylene 50 section (100micro)

Base material B; polyethylene-terephthalate (PET) film (thickness of 150 micrometers)

Base material C; titanium oxide content PET film (thickness of 150 micrometers)

Consequently, when base material A-C was used and the compound shown in the examples 1-5 of comparison was used although concentration improved 10% on the whole compared with paper of fine quality, water resistance and peeling-proof nature deteriorated 20% or more. However, it turns out that the effect of the water resistance which concentration of the record sheet of this invention for ink jets improved 10%, and was shown in Table 1, and peeling-proof nature is demonstrated, and the effect was enough seen also in the above-mentioned base material.

[0130]

[Effect of the Invention] an ink acceptance layer makes the polymer of this invention contain -- concentration, quality of image, water resistance, peeling-proof nature, and moisture resistance -- the record sheet for ink jets which has the performance which was excellent also in any is obtained

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-147058

(43)公開日 平成10年(1998)6月2日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
 B 4 1 M 5/00  
 B 0 5 D 5/04  
 B 3 2 B 27/00  
 C 0 8 J 7/04

識別記号

F I  
 B 4 1 M 5/00  
 B 0 5 D 5/04  
 B 3 2 B 27/00  
 C 0 8 J 7/04

B  
F  
H

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全13頁)

(21)出願番号 特願平9-248463  
 (22)出願日 平成9年(1997)9月12日  
 (31)優先権主張番号 特願平8-247733  
 (32)優先日 平8(1996)9月19日  
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000001270  
 コニカ株式会社  
 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
 (72)発明者 竹村 幸治  
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
 社内  
 (72)発明者 上村 裕之  
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
 社内

(54)【発明の名称】 インクジェット用記録シート

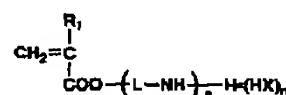
## (57)【要約】

【課題】 画質と耐光性を維持しつつ、かつ耐水性、耐剥がれ性、耐湿性に優れたインクジェット用記録シートを提案する。

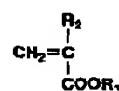
【解決手段】 支持体の少なくとも一方の側にインク受容層を設けてなるインクジェット用記録シートにおいて、該インク受容層が下記一般式(K)、(L)又は(M)で表されるモノマーから形成される重合単位を有するポリマーを少なくとも1種を含有することを特徴とするインクジェット用記録シート。

## 【化1】

## 一般式(K)



## 一般式(L)



## 一般式(M)

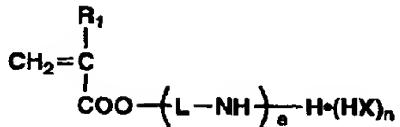


式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子または置換されても良い低級アルキル基を表し、R<sub>3</sub>はアミノ基を除く置換基で置換されても良いアルキル基を表し、Lは2価の連結基を表し、Arは置換されても良いアリール基を表し、Xはアニオンを表し、nは0又は1を表す。αは1~100までの整数を表す。

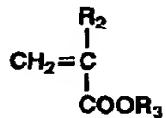
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の少なくとも一方の側にインク受容層を設けてなるインクジェット用記録シートにおいて、該インク受容層が下記一般式(K)で表されるモノマー、(L)で表されるモノマー及び(M)で表される\*

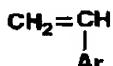
## 一般式(K)



## 一般式(L)



## 一般式(M)



[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子または置換されても良い低級アルキル基を表し、R<sub>3</sub>はアミノ基を除く置換基で置換されても良いアルキル基を表し、Lは2価の連結基を表し、Arは置換されても良いアリール基を表し、Xはアニオンを表し、nは0又は1を表す。aは1~100までの整数を表す。]

【請求項2】 前記一般式(K)で表されるモノマー、(L)で表されるモノマー及び(M)で表されるモノマーから形成される重合単位を有するポリマーのインク受容層における総含有量が0.1以上5.0g/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット用記録シート。

【請求項3】 インク受容層が水溶性ポリマー及び/またはゼラチンを含有することを特徴とする請求項1又は2記載のインクジェット用記録シート。

【請求項4】 前記水溶性ポリマー及び/またはゼラチンがポリビニルアルコール類、変性ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアルキレンオキサイド類、酸処理ゼラチンがら選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載のインクジェット用記録シート。

【請求項5】 支持体がポリオレフィン被覆紙またはフィルムであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のインクジェット用記録シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

\*モノマーから形成される重合単位を有するポリマーを少なくとも1種含有することを特徴とするインクジェット用記録シート。

## 【化1】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット用記録シートに関し、詳しくは優れた画質、高濃度を実現し、かつ耐水性、耐はがれ性、耐光性に優れたインクジェット用記録シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピューターの普及に伴い、インクジェット記録方式のプリンターが急速に普及している。特に高画質が要求される印刷分野やデザイン分野においてその利用が注目されている。

【0003】インクジェット記録方式に使用される記録シートとしては、従来、通常の紙やインクジェット記録紙またはフィルムと称される支持体上にコート層或いはインク受容層を設け、インクのにじみや重なりを向上させ、高解像度を実現して来ている。

【0004】ところが、インクジェット記録方式はインクを直接吐出させ、画像を形成させるために水溶性インクを用いるケースが多く、耐水性や乾燥性、耐湿性などいくつかの問題が生じている。中でも、耐水性、耐湿性への問題点は未だ解決されていないのが現状である。

【0005】インクジェット記録方式で使用されるインクのほとんどが、水溶性インクであり、画像形成後、十分乾いた状態でも水に濡れると一度定着された染料が再溶解し、ドットの形状や濃度を維持することができない。

【0006】また、水に濡れたあと、指や紙で拭き取る場合、コート層の強度が弱いと、ふき取った際に剥がれ

や付着が生じやすい。

【0007】例えば、濡れた手で触れた場合、画像部に水が付着し、すばやく拭き取っても、色抜けが生じたり、膜がはがれてしまい、仕上がりとしての価値が下がってしまう。

【0008】さらに、湿度の高い条件では色にじみが生じ、長期に渡る保存には全く適さないものであった。

【0009】つまり、今までのインクジェット用記録シートは印刷物やコピーに比べ、その取り扱い環境や用途に制限があった。例えば、大判用プリンターでポスターなどを作成する場合は、人が触れない場所や雨の掛からない場所に置いたり、保管や持ち運ぶ場合は、ファイルに挟んだり、袋に入れるなど十分な配慮が必要であった。

【0010】これらの問題を改善するために、インクからのアプローチとしては顔料を用いる検討がなされているが、ノズルへの目詰まりの問題や分散技術などの課題も多く、ほとんど実用化に至っていない。

【0011】また、記録シートのアプローチとしては、特に業務用分野では印字後ラミネート加工を施す等の工夫がなされているが、コスト高となるため、ユーザーに取っては好ましいものではなかった。

【0012】以上のようなことから、印字後の取り扱い性に優れたシートの要求が望まれていた。

【0013】耐水性を解決する手段としては以前から様々な検討がなされてきた。例えば、特開昭57-64591号には、耐水化剤を含有させて、耐水性を向上させる記載があるが、その媒染力の強さから逆に耐光性を著しく劣化させることが判った。

【0014】また、特開昭61-58788号に記載される耐水化剤も確かに媒染力はあるものの、耐水化剤自身の溶解のためか、耐剥がれ性や耐湿性に関しては十分\*

\* な効果を発揮するものではなかった。

【0015】一方、特開平6-183131号記載の耐水化剤は耐光性劣化、耐剥がれ性はかなり改良されたもののインクの吸収性を著しく阻害し、満足できる画質は得られないことも判った。

【0016】つまり、耐水性とは単に染料との媒染力を向上させるだけでなく、耐剥がれ性、耐湿性をも含めて解決し、かつ画質、耐光性のすべてを満足させるものでなければならぬ。これら全てを解決することは非常に困難であった。

### 【0017】

【発明が解決しようとする課題】従つて、本発明の目的は画質と耐光性を維持し、かつ耐水性、耐剥がれ性、耐湿性に優れたインクジェット用記録シートを提案することにある。

### 【0018】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、画質と耐光性を維持しつつ、耐水性を向上させ、かつ耐剥がれ性、耐湿性をも兼ね備えたインクジェット用記録シートを見いだすに至った。

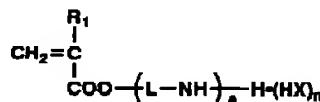
【0019】即ち、本発明の目的は、下記の構成により達成される。

【0020】(1) 支持体の少なくとも一方の側にインク受容層を設けてなるインクジェット用記録シートにおいて、該インク受容層が下記一般式(K)で表されるモノマー、(L)で表されるモノマー及び(M)で表されるモノマーから形成される重合単位を有するポリマーを少なくとも1種含有することを特徴とするインクジェット用記録シート。

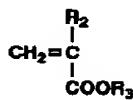
### 【0021】

#### 【化2】

#### 一般式(K)



#### 一般式(L)



#### 一般式(M)



【0022】式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子又は置換されても良い低級アルキル基を表し、R<sub>3</sub>はアミノ基を除く置換基で置換されても良いアルキル基を表し、Lは2価の

連結基を表し、Arは置換されても良いアリール基を表し、Xはアニオンを表し、nは0又は1を表す。aは1～100までの整数を表す。

【0023】(2) 前記一般式(K)で表されるモノマー、(L)で表されるモノマー及び(M)で表されるモノマーから形成される重合単位を有するポリマーのインク受容層における含有量が0.1以上5.0g/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とする(1)記載のインクジェット用記録シート。

【0024】(3) インク受容層が水溶性ポリマー又はゼラチンを含有することを特徴とする(1)又は(2)記載のインクジェット用記録シート。

【0025】(4) 前記水溶性ポリマー又はゼラチンがポリビニルアルコール類、変性ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアルキレンオキサイド類、酸処理ゼラチンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(3)記載のインクジェット用記録シート。

【0026】(5) 支持体がポリオレフィン被覆紙又はフィルムであることを特徴とする(1)乃至(4)のいずれか1項記載のインクジェット用記録シート。

【0027】以下、本発明について詳細に説明する。

【0028】まず、本発明に用いられる前記一般式(K)で表されるモノマー、(L)で表されるモノマー及び(M)で表されるモノマーについて説明する。

【0029】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子あるいは置換されても良い低級アルキル基を表し、好ましくはメチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基を表す。

【0030】R<sub>3</sub>はアミノ基を除く置換基で置換されても良いアルキル基を表し、好ましくはメチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基等である。ここで置換されても良いとは、例えば-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-COO<sup>-</sup>、フェニル基等で置換されることをさす。

【0031】Lは2価の連結基を表し、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、フェニレン基等である。

\*

\* 【0032】Arは置換されても良いアリール基を表し、好ましくはフェニル基である。

【0033】Xはアニオンを表し、好ましくはBr<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)<sub>1/2</sub>等である。

【0034】これら的一般式(K)で表されるモノマー、一般式(L)で表されるモノマー及び一般式(M)で表されるモノマーから形成される重合単位を有するポリマー(以下、本発明のポリマーと称する)としては、

10 これらのモノマーのみから得られるポリマーでも良いが、前記重合単位を含み、且つ他のビニル系モノマーを含む共重合ポリマーやグラフトポリマーであっても良い。これら共重合しても良いモノマーの共重合ポリマー中に占める割合は任意であるが、好ましくは20モル%以下、更に好ましくは10モル%以下である。

【0035】本発明のポリマーの分子量は5,000以上100,000以下であることが好ましく、特に10,000以上30,000以下の範囲が好ましい。

【0036】本発明のポリマー中に占める一般式(K)で表されるモノマー、(L)で表されるモノマー及び(M)で表されるモノマーの割合としては特に制限はないが、一般式(K)で表されるモノマーは、0.1以上30モル%以下であることが好ましく、更に好ましくは1.0以上10モル%以下の範囲である。

【0037】また、一般式(L)で表されるモノマーは、0.1以上50モル%以下であることが好ましく、一般式(M)で表されるモノマーは、0.1以上50モル%以下であることが好ましい。

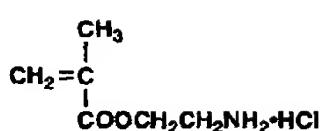
【0038】以下、本発明に用いられる一般式(K)で表されるモノマー、(L)で表されるモノマー及び(M)で表されるモノマーの具体例を示す。

【0039】

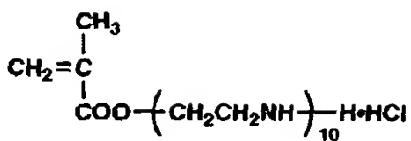
【化3】

## 例示化合物

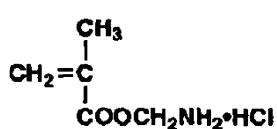
K-1



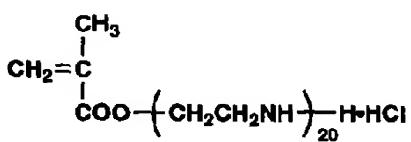
K-7



K-2



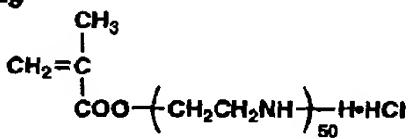
K-8



K-3



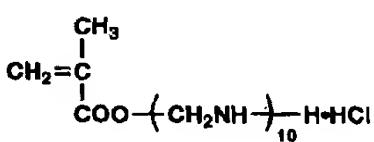
K-9



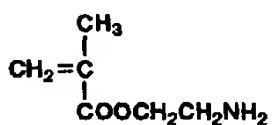
K-4



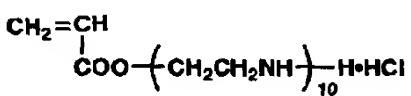
K-10



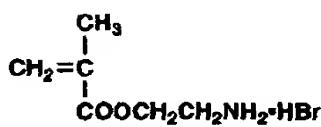
K-5



K-11



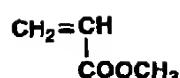
K-6



【0040】

【化4】

L-1

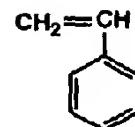
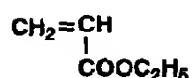


【0041】

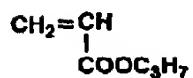
【化5】

(M-1)

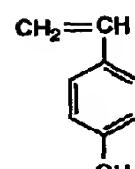
L-2



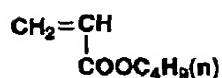
L-3



(M-2)

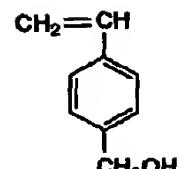
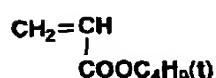


L-4

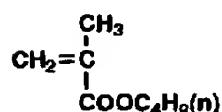


(M-3)

L-5



L-6

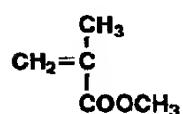


【0042】上記モノマー単位として、形成されるポリマーの具体的例示化合物を以下に示す。

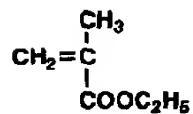
【0043】

【化6】

L-7



L-8



例示 化合物	モノマ-1	モノマ-2	モノマ-3	モノマ-4	分子量
1	K-1(3)	L-4(50)	L-7(40)	M-1(7)	10000~30000
2	K-1(5)	L-4(50)	L-8(40)	M-1(5)	10000~30000
3	K-1(7)	L-4(48)	L-6(40)	M-1(5)	10000~30000
4	K-1(10)	L-1(40)	L-7(40)	M-1(10)	10000~30000
5	K-1(15)	L-1(40)	L-8(30)	M-1(15)	10000~30000
6	K-1(20)	L-1(40)	L-6(30)	M-1(10)	10000~30000
7	K-2(3)	L-4(50)	L-7(40)	M-1(7)	10000~30000
8	K-2(5)	L-4(50)	L-8(40)	M-1(5)	10000~30000
9	K-2(7)	L-4(48)	L-6(40)	M-1(5)	10000~30000
10	K-2(10)	L-1(40)	L-7(40)	M-1(10)	10000~30000
11	K-2(15)	L-1(40)	L-8(30)	M-1(15)	10000~30000
12	K-2(20)	L-1(45)	L-6(30)	M-1(6)	10000~30000
13	K-7(3)	L-4(50)	L-7(40)	M-1(7)	10000~30000
14	K-8(3)	L-4(50)	L-7(40)	M-1(7)	10000~30000
15	K-9(3)	L-4(50)	L-7(40)	M-1(7)	10000~30000

※( )内はモル%を表す。

【0044】これらの化合物は、公知の合成法を用いて合成することができる。

【0045】本発明のポリマーの添加量としては、アミン当量（一般式（K）のモル比率）によって異なるが、好ましくは0.1以上5g/m<sup>3</sup>以下の範囲である。

【0046】本発明においては、インク受容層には、高湿度条件下におけるインク乾燥性を向上させる目的で水溶性ポリマー又はゼラチンを併用するこが好ましい。

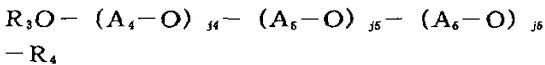
【0047】本発明に用いられるゼラチンとしては、動物のコラーゲンを原料としたゼラチンであれば何れでも使用できるが、豚皮、牛皮、牛骨を原料としたコラーゲンを原料としたゼラチンが好ましい。更にゼラチンの種類としては特に制限はないが、石灰処理ゼラチン、酸処埋ゼラチン、ゼラチン誘導体（例えば特公昭38-4854号、同昭39-5514号、同昭40-12237号、同昭42-26345号、同平2-1359号、米国特許第2,525,753号、同第2,594,293号、同第2,614,928号、同第2,763,639号、同第3,118,766号、同第3,132,945号、同第3,186,846号、同第3,312,553号、英國特許第861,414号、同第1,033,189号等に記載のゼラチン誘導体）を単独又はそれらを組み合わせて用いることができるが、本発明ポリマーとの相溶性の点から、酸処理ゼラチンであることが好ましい。

【0048】本発明に使用することができる水溶性ポリマーとしては例えば、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリビニルピリジニウムハライド、各種変性ポリビニルアルコール類等のビニルホルマールおよびその誘導体（特開昭60-145879号、同60-220750号、同61-143177号、同61-235182号、同61-235183号、同61-237681号、同61-261089号参照）、ポリアルキレンオキサイド類、ポリアクリルアミド、ポリジ

メチルアクリルアミド、ポリジメチルアミノアクリレート、澱粉、酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉、カチオン化澱粉、デキストリン、カゼイン、ブルラン、デキストラン、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の天然高分子材料またはその誘導体（特開昭59-174382号、同60-262685号、同61-143177号、同61-181679号、同61-193879号、同61-287782号等に記載）、ポリビニルエーテル、ポリグリセリン、等を挙げることができる。これらのポリマーのうち好ましくはポリビニルピロリドン類、ポリビニルアルコール類、変性ポリビニルアルコール類、ポリアルキレンオキサイド類である。

【0049】本発明で用いることができるポリアルキレンオキサイド類としては、例えばポリエチレンオキサイド類、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類又は下記一般式〔P〕で示される化合物等が挙げられる。

#### 【0050】一般式〔P〕



式中、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>はそれぞれ置換、無置換の直鎖または分岐のアルキレン基を表すが、すべてが同一となることはない。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は同一であっても異なっても良く、それぞれ水素原子、置換、無置換のアルキル基、アリール基、アシル基を表す。

【0051】それぞれの置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基があげられる。好ましく用いられるものとしては、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>が水素原子であり、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>がそれぞれ無置換のものである。また最も好ましいものとしては、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>が-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-又は-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-である。

【0052】 $j_4, j_5, j_6$ は、それぞれ0または0～500の整数を表す。ただし、 $j_4 + j_5 + j_6 \geq 5$ である。

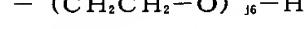
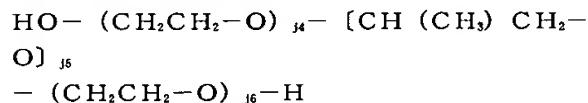
【0053】これらのうちで、好ましく用いられるのは $j_4, j_5, j_6$ のうち少なくとも1つが15以上ものであり、さらに好ましく用いられるのは20以上ものである。

【0054】また、一般式[P]で示される化合物が例えば2種類のモノマーA, Bを混ぜて共重合させた共重合体となる場合は、以下に示される配列のものも含まれる。

【0055】 $-A-B-A-B-A-B-A-B-A-$   
 $-A-A-B-A-B-B-A-A-B-A-A-B-B-$   
 $-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-A-A-A-$

これらの共重合体となるもののうち特に好ましい化合物としては、下記一般式[P']で示される、エチレングリコールとプロピレングリコールのブロックポリマー（ブルロニック型非イオン）である。

【0056】一般式[P']



一般式[P']中、 $j_4, j_5, j_6$ は前記一般式[P]中の $j_4, j_5, j_6$ と同義である。

【0057】本発明に用いられるポリアルキレンオキサイド類で好ましいものとしてはポリエチレンオキサイド類であり、平均分子量が10,000～500,000の範囲にあるものが好ましく、特に好ましくはポリエチレングリコール（PEGと称することもある）で、平均分子量が50,000～300,000の範囲のものである。

【0058】ここで本発明におけるポリアルキレンオキサイド類の平均分子量とは水酸基価により算出した分子量である。

【0059】本発明において、更に、インク受容層或いはコート層には界面活性剤、バインダ、硬膜剤の他、無機顔料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0060】本発明において、インク受容層又はコート層には画質向上させる目的で、インク吸収性を損なわない範囲で界面活性剤を添加することが好ましい。用いられる界面活性剤はカチオン系、ノニオン系、ベタイン系のものが好ましく用いられる。また低分子のものでも高分子のものでも、異なる種類のものを併用してもよい。フッ素系の界面活性剤であれば、アニオン系、カチ

オン系、ノニオン系、ベタイン系を問わず用いられ最も好ましい。

【0061】本発明においてアニオン性フッ素系界面活性剤あるいはカチオン性フッ素系界面活性剤は、例えば米国特許2,559,751号、同2,567,011号、同2,732,398号、同2,764,602号、同2,806,866号、同2,809,998号、同2,915,376号、同2,915,528号、同2,918,501号、同2,934,450号、同2,937,098号、同2,957,031号、同3,472,894号、同3,555,089号、英國特許1,143,927号、同1,130,822号、特公昭45-37304号、特開昭47-9613号、同49-134614号、同50-117705号、同50-117727号、同50-121243号、同52-41182号、同51-12392号、英国化学会誌(J. Chem. Soc.)1950年2789頁、同1957年2574頁及び2640頁、米国化学会誌(J. Amer. Chem. Soc.)79巻2549頁(1957年)、油化学(J. Japan Oil Chemists Soc.)12巻653頁、有機化学会誌(J. Org. Chem.)30巻3524頁(1965年)等に記載された方法によって合成することができる。

【0062】これらのフッ素系界面活性剤のうち、ある種のものは大日本インキ化学工業社からメガファック(Megafac)Fなる商品名で、ミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチャーリング・カンパニー社からフルオラッド(Fluorad)FCなる商品名で、インペリアル・ケミカル・インダストリー社からモンフロール(Monfior)なる商品名で、イー・アイ・デュポン・ネメラス・アンド・カンパニー社からゾニルス(Zonyls)なる商品名で、又、ファルベベルケ・ヘキスト社からリコベット(Licowet)VPFなる商品名で、それぞれ市販されている。

【0063】これらカチオン性フッ素系界面活性剤とアニオン性フッ素系界面活性剤の合計使用量は1m<sup>2</sup>当たり0.1～1000mgがよく、好ましくは0.5～300mg、更に好ましくは1.0～150mgがよい。併用する時に、それぞれを2種以上ずつ併用しても構わない。その他にノニオン性フッ素系界面活性剤、ベタイン型フッ素系界面活性剤、炭化水素系活性剤を併用してもよい。

【0064】本発明のアニオン性フッ素系界面活性剤とカチオン性フッ素系界面活性剤の添加割合は、モル比で1:10～10:1が好ましく、更には3:7～7:3が好ましい。

【0065】本発明のインクジェット用記録シートにおいては、必要に応じてバックコート層を設けることができる。バックコート層とは、インク受容層を有する面と

反対面（裏面）に形成される層のことであり、実質的にインク受容層の機能を有していても良い。

【0066】バックコート層に用いられる素材としては、インク受容層に用いたものと同様の素材であることが好ましい。

【0067】また、バックコート層には、市販の硬膜剤やマット剤等の物性改良剤を添加することが好ましい。

【0068】その他にも添加剤としてpH調整剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿润剤、防錆剤等を適用することができる。

【0069】本発明において用いられる支持体としては、透明な支持体でも不透明な支持体でも使用目的に応じて用いることができる。

【0070】透明な支持体としては、従来公知のものがいずれも使用でき、例えば、ポリエステル樹脂、セルロースアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニール樹脂、ポリイミド樹脂、セロファン、セルロイドなどのフィルムがある。これらの中で支持体の剛性、透明性の観点からポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

【0071】このような透明支持体はその厚さが約10～200μm程度のものが好ましく、更に好ましくは50～150μm程度のものである。

【0072】不透明支持体としては、樹脂被覆紙、顔料入り不透明フィルム、発砲フィルム等の従来公知のものがいずれも使用できるが、光沢性、平滑性の観点から樹脂被覆紙、各種フィルムが好ましく、手触り感、高級感から樹脂被覆紙、ポリオレフィン樹脂被覆紙、ポリエステル系のフィルムがより好ましい。

【0073】本発明において好ましく用いられるポリオレフィン被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0074】さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面に塗布されていてもよい。

【0075】また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30～250g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0076】樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレ

ンープロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体およびこれらの混合物であり、各種の密度、溶融粘度指数（メルトイソディックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【0077】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキシン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせて加えるのが好ましい。

【0078】本発明において好ましく用いられる支持体である樹脂被覆紙は、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、加熱溶融した樹脂を流延する、いわゆる

20 押出しコーティング法により製造され、その両面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーティング、ブレードコーティングなど一般に用いられるコーティングにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受容層が塗布される面（表面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などを有し、特に光沢面が優位に用いられる。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性処理を施すことができる。また、被覆樹脂層の厚みとしては特に制限はないが、一般に5～50μmの厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。

【0079】本発明では水性インクが好ましく用いられ、下記の着色剤、液媒体、その他の添加剤からなる記録液体が用いられる。着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料或いは食品用色素等の水溶性染料が挙げられる。

【0080】水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1～4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコ

ル等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個のアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコール、モノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2H-ピロリジノン等のピロリジノン類、1-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン類等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル、ピロリドン類が好ましい。

【0081】本発明においてインクの溶媒はインクヘッドノズルの目詰り防止の観点から水と前記有機溶媒の混合比率は重量比で1/9~9/1が好ましく、より好ましくは4/6~9/1である。

【0082】その他のインクへの添加剤としては、例えば、PH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、潤滑剤、界面活性剤及び防錆剤等が挙げられる。

【0083】本発明において、性能に影響のない範囲で本発明のポリマーと共に使用できる化合物としては、フェノール系化合物、チアゾリン系化合物、トリアジン系化合物、モルホリン系化合物、イミダゾール系化合物、グアニジン系化合物及びベンツトリアゾール系化合物等が挙げられる。

【0084】具体的な化合物としてはオルトフェニルフェノールおよびその塩（カリウム、ナトリウム）、2-オクチル-4-イソチアゾリン、ベンツイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-チオメチル-4-エチルアミノ-6-(1, 2-ジメチルプロピルアミノ)-s-トリアジン、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン、4-(2-ニトロブチル)モルホリン、4-(3-ニトロブチル)モルホリン、2-(4-チアゾリル)ベンツイミダゾール、ドデシルグアニジン塩酸塩、ベンツトリアゾールが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0085】本発明のインク受容層を形成する方法としては、サイズプレス法、ロールコーティング法、ブレードコーティング法、エアナイフコーティング法、ゲートロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、カーテン法、スライドホッパー法、エクストルージョン法等、通常用いられている塗工方法が用いられる。

【0086】塗工後の乾燥方法に特に制限はないが、特開平6-64306号の4頁に記載されているコールドドライ法は品質感の高い記録シートを得るために好ましい乾燥方法である。

【0087】本発明において、インク受容層は単層構成でも多層構成でもよいが、インク吸収性やインク定着性など機能分離するために複数の層で構成されていることが好ましく、さらに好ましくは3層以上で構成されていることである。また、最上層には微粒子を存在させることが好ましい。

【0088】無機の微粒子の例としては酸化物（例えば二酸化珪素、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）アルカリ土類金属塩（例えば硫酸塩や炭酸塩であって、具体的には硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム等）、画像を形成しないハロゲン化銀粒子（塩化銀や臭化銀等で更にハロゲン成分として沃素原子が僅ながら加わってもよい）やガラス等である。

【0089】この他に西独特許2, 529, 321号、英國特許第760, 775号、同1, 260, 772号、米国特許第1, 201, 905号、同2, 192, 241号、同3, 053, 662号、同3, 062, 649号、同3, 257, 206号、同3, 322, 555号、同3, 353, 958号、同3, 370, 951号、同3, 411, 907号、同3, 437, 484号、同3, 523, 022号、同3, 615, 554号、同3, 635, 714号、同3, 769, 020号、同4, 021, 245号、同4, 029, 504号等に記載されている無機マット剤を用いることもできる。

【0090】また、有機のマット剤の例には澱粉、セルロースエステル（例えば、セルロースアセテートプロピオネート等）、セルロースエーテル（例えばエチルセルロース等）、合成樹脂等である。合成樹脂の例としては、水不溶又は難溶性合成ポリマーであり、例えばアルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ビニルエステル（例えば酢酸ビニル）、アクリロニトリル、オレフィン（例えばエチレン等）、スチレン、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物などの単独若しくは組み合わせ、又はこれらとアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、スルホアルキル（メタ）アクリレート、スチレンスルホン酸等の組み合わせを単量体成分とするポリマーを用いることができる。

【0091】その他エポキシ樹脂、ナイロン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリ塩化ビニリデン等も用いることができる。

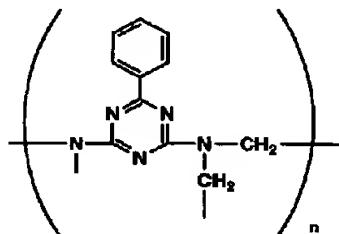
【0092】この他に英國特許第1, 055, 713

号、米国特許第1, 939, 213号、同2, 221, 873号、同2, 268, 662号、同2, 322, 037号、同2, 376, 005号、同2, 391, 181号、同2, 701, 245号、同2, 992, 101号、同3, 079, 257号、同3, 262, 782号、同3, 443, 946号、同3, 516, 832号、同3, 539, 344号、同3, 591, 379号、同3, 754, 924号、同3, 767, 448号、特開昭49-106821号、同57-14835号等に記載されている有機マット剤を用いることができる。

【0093】なかでもポリメチルメタクリレート、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合ポリマー（ベンゾグアナミン樹脂、具体的には下記構造式で示されるもの、例えば商品名エポスター：日本触媒化学工業（株）製：既存化学物質7-31など）、ポリオレフィン（例えば商品名フロービーズLE-1080、CL-2080、HE-5023：製鉄化学製或いは商品明ケミパールV-100：三井石油化学製）、ポリスチレンビーズ（モリテックス社製）、ナイロンビーズ（モリテックス社製）、AS樹脂ビーズ（モリテックス社製）、エポキシ樹脂ビーズ（モリテックス社製）、ポリカーボネート樹脂（モリテックス社製）等が好ましい。

#### 【0094】

#### 【化7】



【0095】これらの微粒子は公知の合成法に基づき合成することができる。

#### 【0096】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を具体的に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

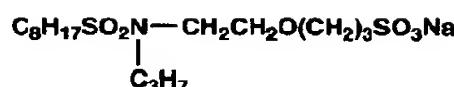
#### 【0097】実施例1

坪量100g/m<sup>2</sup>、JIS規格に基づくサイズ度が35秒の上質紙の片面に、例示化合物1で示されるポリマーを固形分として10重量%、下記界面活性剤FA、FKを固形分に対し0.3重量%となるように塗工液を調整し、乾燥固形分として3g/m<sup>2</sup>となるようにバーコート法により塗工し、試料を作製した。

#### 【0098】

#### 【化8】

#### 界面活性剤 FA



#### 界面活性剤 FK



#### 【0099】実施例2

例示化合物2で示されるポリマーを使用し、実施例1と同様の操作により試料を作製した。

#### 【0100】実施例3

例示化合物7で示されるポリマーを使用し、実施例1と同様の操作により試料を作製した。

#### 【0101】実施例4

本発明の範囲内のポリマーであるポリメントNK100PM（日本触媒（株）製）を使用し、実施例1と同様の操作により試料を作製した。

#### 【0102】実施例5

例示化合物13で示されるポリマーを使用し、実施例1と同様の操作により試料を作製した。

#### 【0103】実施例6

例示化合物14で示されるポリマーを使用し、実施例1と同様の操作により試料を作製した。

#### 【0104】実施例7

例示化合物15で示されるポリマーを使用し、実施例1と同様の操作により試料を作製した。

#### 【0105】比較例1

特開昭57-64591号の例示化合物1を使用した他は実施例1と同様の操作により試料を作製した。

#### 【0106】比較例2

市販の媒染剤PAA-HCL-H（日東紡（株）製；ポリアリルアミン塩酸塩）を使用した他は実施例1と同様の操作により試料を作製した。

#### 【0107】比較例3

市販の媒染剤ポリフィックス601（昭和高分子（株）製；特殊ポリアミン樹脂）を使用した他は実施例1と同様の操作により試料を作製した。

#### 【0108】比較例4

市販の媒染剤フィックスオイルR737（明成化学（株）製；エピクロ/ポリアミン樹脂）を使用した他は実施例1と同様の操作により試料を作製した。

#### 【0109】比較例5

上記上質紙をそのまま使用した。

【0110】上記実施例1～4、比較例1～5により作製された試料をインクジェットプリンター（セイコーワブソン（株）社製；MJ5000C）及び専用インクを

用いて23°C、55%に調室された部屋でイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック（以下それぞれY, M, C, BLで表す）の各色を用いて単色及び自然画像をプリントし以下に示す評価方法により評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0111】（評価方法）

画像濃度：プリントした試料のY, M, C, BLの最高濃度部をマクベス濃度計により測定した。

【0112】ビーディング：自然画像よりドットのざらつき度合いを目視にて評価した。

#### 【0113】

◎：全くざらつきが無く、優れている

○：緑色部にわずかなざらつきが確認されるが実害レベルではない

△：緑色部と、青色部にざらつきが確認される

×：全体的にざらつきが酷く、商品レベルにならない

耐水性：プリントした試料のY, M, C, BLの最高濃度部を測定した後、25°Cの水道水に1時間浸漬させたあと、もう一度測定し、濃度の減少率で表した。

【0114】耐光性：プリントした試料のY, M, C, BLの最高濃度部を測定した後、700000万ルックスキセノンフェードメーターに3日間照射したあと、もう一度測定し、濃度の減少率で表した。

\* 【0115】耐剥がれ性：Y, M, C, BLの最高濃度部に水道水を2~3cc滴下し、乾いた布で軽くふき取った後の状態を目視にて評価した。

#### 【0116】

◎：全く変化無し

○：高濃度部でわずかに脱色するが表面は変化無し

△：高濃度部でわずかに脱色し、表面もざらついている  
×：色滲みを生じ、表面もざらついている。

【0117】耐湿性：M部の最低濃度部から最高濃度部までの16段階の濃度変化エッジを作製し、25°C、80%の環境下に3日間保存し、保存前と比べての変化度合いを目視にて評価した。

#### 【0118】

◎：全く変化無し

○：低濃度部でわずかな滲みが確認されるが実害性に問題ないレベル

△：低濃度部から中濃度部にかけてわずかな滲みが確認される

×：全体的に滲んでおり、商品レベルとして問題である以上の評価結果を表1に示す。

#### 【0119】

##### 【表1】

\*

	濃度				ビーディング	耐水性(%)				耐はがれ性	耐光性(%)				耐湿性
	Y	M	C	BL		Y	M	C	BL		Y	M	C	BL	
比較例1	1.5	1.4	1.0	1.8	○	2	4	3	5	△	20	70	30	30	○
比較例2	1.5	1.5	1.6	1.7	○	5	10	6	12	△	10	50	10	20	△
比較例3	1.4	1.5	1.9	1.8	×	6	8	10	16	△	12	47	17	15	△
比較例4	1.4	1.6	1.6	1.7	○	8	10	10	13	△	15	30	18	14	×
比較例5	1.2	1.2	1.6	1.5	○	60	55	70	80	×	10	30	10	10	×
実施例1	1.7	1.6	2.1	2.2	○	1	2	0	2	○	10	13	8	5	○
実施例2	1.7	1.5	2.3	2.4	○	1	1	1	2	○	12	15	7	6	○
実施例3	1.7	1.6	2.1	2.3	○	1	3	1	2	○	10	14	9	5	○
実施例4	1.7	1.6	2.1	2.2	○	0	0	1	1	○	9	10	8	5	○
実施例5	1.7	1.6	2.1	2.4	○	0	0	1	0	○	8	9	8	4	○
実施例6	1.7	1.6	2.1	2.4	○	0	0	1	0	○	8	10	7	5	○
実施例7	1.7	1.6	2.1	2.4	○	0	0	1	0	○	8	9	8	4	○

【0120】表1の結果から、本発明のインクジェット用記録シートは濃度、画質、耐水性、耐剥がれ性、耐湿性いずれにおいても良好な効果を示していることが判る。

#### 【0121】実施例8~13

坪量100g/m<sup>2</sup>、JIS規格に基づくサイズ度が3

\* 5秒の上質紙の片面に、例示化合物1で示されるポリマーを固形分として10重量%となるように塗工液を調整し、乾燥固形分として表2記載の値となるようにバーポート法により塗工し、試料を作製した。

#### 【0122】

##### 【表2】

	塗工量 g/m <sup>2</sup>	耐剥がれ性	濃度				ヒーティング*
			Y	M	C	BL	
実施例 8	3	○	1.7	1.6	2.1	2.2	○
実施例 9	0.05	○	1.5	1.4	1.9	2.0	○
実施例 10	0.1	○	1.7	1.6	2.1	2.2	○
実施例 11	1	○	1.7	1.6	2.1	2.2	○
実施例 12	5	○	1.7	1.6	2.1	2.2	○
実施例 13	10	○	1.7	1.6	2.1	2.2	○

【0123】表2の結果より、本発明の化合物の塗工量が0.1以上5 g/m<sup>2</sup>以下の時、特に良好な結果を示すことが判る。

#### 【0124】実施例14～23

坪量100 g/m<sup>2</sup>、JIS規格に基づくサイズ度が35秒の上質紙の片面に、例示化合物1で示されるポリマーを固形分として5重量%、表3に記載される水溶性ポリマー又はゼラチンを5重量%となるように塗工液を調整し、乾燥固形分として6 g/m<sup>2</sup>となるようにバーコ\*

\*一ト法により塗工し、試料を作製した。(水溶性ポリマー又はゼラチンが未添加の場合は3 g/m<sup>2</sup>とした。)この時、評価基準にインクの乾燥性を加え評価を行った。

【0125】インクの乾燥性：25℃、80%RHの条件下においてプリント後、指で触り、乾燥するまでの時間を確認した。

#### 【0126】

##### 【表3】

No.	水溶性ポリマー		インクの乾燥性	耐水性	耐剥がれ性
	種類	製品名			
実施例 14	ポリビニルアルコール	コーセン-AGL05(日本合成化学(株))	5秒以内	○	○
実施例 15	ポリビニルヒドロチタン	K-90(BASF(株))	5秒以内	○	○
実施例 16	ポリエチレンオキサイド	P-150(明成化学(株))	5秒以内	○	○
実施例 17	ポリアクリル酸	関東化学(株)	10秒	○	○
実施例 18	ポリアクリルアミド	関東化学(株)	10秒	○	○
実施例 19	ノニオン変成ポリビニルアルコール	OKS9162(日本合成化学(株))	5秒以内	○	○
実施例 20	カチオン変成ポリビニルアルコール	CM-318(クラレ(株))	5秒以内	○	○
実施例 21	アルカリ処理ゼラチン	KV3000(ヨニカゼラチン(株))	5秒以内	○	○
実施例 22	酸処理ゼラチン	PM46D(宮城化学工業(株))	5秒以内	○	○
実施例 23	未添加		30秒	○	○

【0127】表3の結果より、水溶性ポリマー又はゼラチンを併用するとインクの耐水性、耐剥がれ性に加えて高湿度条件下における乾燥時間が速くなることが判る。

#### 【0128】実施例24

実施例1～4及び比較例1～5において上質紙を以下に示す支持体A～Cに変更し、併用バインダーとして酸処理ゼラチンPM46D(宮城化学工業(株)製)と変成ポリビニルアルコールOKS9162(日本合成化学(株)製)をそれぞれ3 g/m<sup>2</sup>加えた他は同様の操作により評価を行った。

【0129】支持体A；原紙の表面に低密度ポリエチレン70部と高密度ポリエチレン20部からなる樹脂組成物を20 g/m<sup>2</sup>塗工し、裏面に低密度ポリエチレン50部と高密度ポリエチレン50部からなる樹脂組成物を20 g/m<sup>2</sup>塗工した支持体(100 μ)

支持体B；ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム

※ルム(厚み150 μm)

支持体C；酸化チタン含有PETフィルム(厚み150 μm)

その結果、支持体A～Cを用いると、上質紙に比べ全体的に濃度が10%向上したが、比較例1～5で示される化合物を用いた場合、耐水性と耐剥がれ性が20%以上劣化した。ところが、本発明のインクジェット用記録シートは濃度が10%向上し、且つ表1で示した耐水性と耐剥がれ性の効果を発揮していることが判り、上記の支持体においても十分効果が見られた。

#### 【0130】

【発明の効果】インク受容層が本発明のポリマーを含有させることにより、濃度、画質、耐水性、耐剥がれ性、耐湿性いづれにおいても優れた性能を有するインクジェット用記録シートが得られる。

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11078217 A**

(43) Date of publication of application: **23 . 03 . 99**

(51) Int. Cl

**B41M 5/00**  
**D21H 27/00**

(21) Application number: **09248464**

(22) Date of filing: **12 . 09 . 97**

(71) Applicant: **KONICA CORP**

(72) Inventor: **KASAHARA KENZO**

**(54) INK JET RECORDING PAPER**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide ink jet recording paper of high image quality high in ink absorbability and glossiness, capable of obtaining a sharp image, generating no undulation in a printing part and capable of being produced in low cost.

**SOLUTION:** Ink jet recording paper is obtained by

providing a void layer having a dry film thickness of 5-20 µm and containing fine particles with an average particle size of 100 nm or less, a hydrophilic binder and a cationic polymer mordant on a water absorbable support with a thickness of 160 µm or more as an ink absorbing layer and the wt. ratio of the cationic mordant is 0.5 times or more that of the hydrophilic binder. This void layer pref. contains polyvinyl alcohol.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10147058 A

(43) Date of publication of application: 02 . 06 . 98

(51) Int. Cl

B41M 5/00  
B05D 5/04  
B32B 27/00  
C08J 7/04

(21) Application number: 09248463

(71) Applicant: KONICA CORP

(22) Date of filing: 12 . 09 . 97

(72) Inventor: TAKEMURA KOJI  
KAMIMURA HIROYUKI

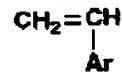
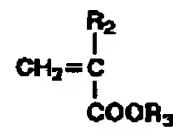
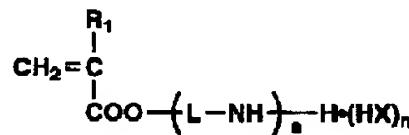
(30) Priority: 19 . 09 . 96 JP 08247733

(54) INK-JET RECORDING SHEET

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To maintain image quality and light resistance and improve water resistance, release resistance and humidity resistance, by adding to an ink-receiving layer set on a supporting body at least one of polymers having a polymerization unit formed from a plurality of monomers expressed by the formula.

SOLUTION: In an ink-jet recording sheet having an ink-receiving layer on a supporting body, at least one of polymers having a polymerization unit formed from monomers expressed by formulae I-III is added to the ink-receiving layer. In the formulae, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> are each a hydrogen atom or lower alkyl group, R<sub>3</sub> is an alkyl group, L is a divalent bond group, Ar is an aryl group, X is an anion, (n) is 0 or 1, (a) is an integer of 1-100. The ink-receiving layer contains a water-soluble polymer and/or gelatin, and the water-soluble polymer and/or gelatin is one selected from polyvinyl alcohol, modified polyvinyl alcohol, etc.



COPYRIGHT: (C)1998,JPO